

METHOD FOR PRODUCING ORGANOPHOSPHORUS COMPOUND**Publication number:** JP2003183293 (A)**Publication date:** 2003-07-03**Inventor(s):** HARASHINA HATSUHIKO**Applicant(s):** POLYPLASTICS CO**Classification:****- international:** *C07B61/00; C07F9/32; C07B61/00; C07B61/00; C07F9/00; C07B61/00; (IPC1-7): C07B61/00; C07F9/32***- European:****Application number:** JP20010386647 20011219**Priority number(s):** JP20010386647 20011219Abstract of **JP 2003183293 (A)**

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce an organophosphorus compound by reacting a phosphorus compound having a hydrogen-phosphorus bond with an unsaturated compound under a mild condition. ; SOLUTION: The phosphorus compound having the hydrogen-phosphorus bond is additionally reacted with the unsaturated compound (olefins or the like) having a carbon-carbon unsaturated bond in the coexistence of a nitrogen compound (N-hydroxyphthalimide or the like) having an N-hydroxy group, an N-oxy group, an N-oxide group, an oxime group or a nitroso group, and an oxidant (oxygen, a transition metal compound or the like). ; COPYRIGHT: (C)2003,JPO

~~~~~  
Data supplied from the *esp@cenet* database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-183293  
(P2003-183293A)

(43) 公開日 平成15年7月3日(2003.7.3)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号  | F I           | テーマコード <sup>*</sup> (参考) |
|---------------------------|-------|---------------|--------------------------|
| C 0 7 F 9/32              |       | C 0 7 F 9/32  | 4 H 0 3 9                |
| // C 0 7 B 61/00          | 3 0 0 | C 0 7 B 61/00 | 3 0 0 4 H 0 5 0          |

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2001-386647(P2001-386647)

(22) 出願日 平成13年12月19日(2001.12.19)

(71) 出願人 390006323

ポリプラスチックス株式会社  
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 原科 初彦

静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチックス株式会社内

(74) 代理人 100090686

弁理士 鎌田 充生

Fターム(参考) 4H039 CA19 CA90 CF10

4H050 AA02 AC40 BA17 BA45 BA51  
BE30 BE31 WA16 WA22

(54) 【発明の名称】 有機リン化合物の製造法

(57) 【要約】

【課題】 温和な条件下で、不飽和化合物に対して水素原子ーリン結合を有するリン化合物を付加反応させ、有機リン化合物を得る。

【解決手段】 Nーヒドロキシル基、Nーオキシル基、Nーオキシド基、オキシム基又はニトロソ基を含有する窒素化合物(Nーヒドロキシフタル酸イミドなど)と酸化剤(酸素、遷移金属化合物など)との共存下、水素原子ーリン結合を有するリン化合物(ホスフィン類、ホスホン酸類、ホスフィン酸類など)を、炭素ー炭素不飽和結合を有する不飽和化合物(オレフィン類など)に対して付加反応させる。

## 【特許請求の範囲】

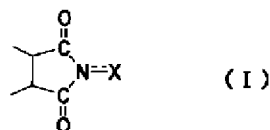
【請求項1】 N-ヒドロキシル基、N-オキシル基、N-オキシド基、オキシム基又はニトロソ基を有する窒素化合物と酸化剤との共存下、少なくとも1つの水素原子-リン結合を有するリン化合物又はその塩を、少なくとも1つの炭素-炭素不飽和結合を有する不飽和化合物に対して付加反応させ、有機リン化合物を製造する方法。

【請求項2】 窒素化合物が、N-ヒドロキシル基又はN-オキシル基を有する有機化合物から選択された少なくとも一種の化合物である請求項1記載の方法。

【請求項3】 窒素化合物が、イミド化合物、トリアゾール化合物、トリアジン化合物、アミド化合物及びヒンダードアミン化合物からなる群より選択された少なくとも一種の化合物である請求項1又は2記載の方法。

【請求項4】 窒素化合物が、下記式(I)

【化1】



(式中、Xは酸素原子、ヒドロキシル基、アシルオキシ基又はアリールカルボニルオキシ基を示す)で表されるイミド骨格を有するイミド化合物である請求項1～3のいずれかの項に記載の方法。

【請求項5】 不飽和化合物1モルに対して、リン化合物0.1～10モル、窒素化合物0.0001～1モル、酸化剤0.0001モル以上を使用する請求項1記載の方法。

【請求項6】 酸化剤が、酸素、オゾン、酸化窒素、過酸化物、金属化合物、アゾ化合物、酸化酵素及びハロゲンからなる群より選択された少なくとも一種の化合物である請求項1記載の方法。

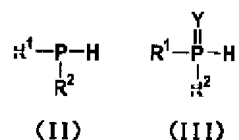
【請求項7】 酸化剤が、酸素、オゾン及び酸化窒素からなる群より選択された少なくとも一種の酸素源と、過酸化物、金属化合物、アゾ化合物、酸化酵素及びハロゲンからなる群より選択された少なくとも一種の酸化促進剤とで構成されている請求項1記載の方法。

【請求項8】 金属化合物が、遷移金属化合物である請求項6又は7に記載の方法。

【請求項9】 窒素化合物と酸化促進剤との割合が、前者1モルに対して後者0.0001～10モルである請求項7記載の方法。

【請求項10】 リン化合物が、下記式(II)又は(III)

【化2】



(式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アリール基、アラルキル基、複素環基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、シクロアルキルオキシ基、シクロアルケニルオキシ基又はアリールオキシ基を示す。R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は置換基を有していてもよい。Yは、酸素原子を示す)で表される化合物又はその塩である請求項1記載の方法。

【請求項11】 リン化合物が、ホスフィン類、ホスフィンオキシド類、ホスホン酸類又はホスフィン酸類である請求項10記載の方法。

【請求項12】 リン化合物が、式(II)又は(III)において、R<sup>1</sup>が、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基又はヒドロキシル基であり、R<sup>2</sup>が、水素原子、ヒドロキシル基、アルコキシ基、シクロアルキルオキシ基又はアリールオキシ基であり、Yが、酸素原子である化合物、あるいはその金属塩又はアンモニウム塩である請求項10記載の方法。

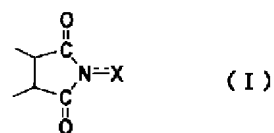
【請求項13】 不飽和化合物が、オレフィン類又はアセチレン類である請求項1記載の方法。

【請求項14】 不飽和化合物が、鎖状C<sub>2-20</sub>オレフィンである請求項13記載の方法。

【請求項15】 相間移動触媒の共存下で反応させる請求項1記載の方法。

【請求項16】 下記式(I)

【化3】



(式中、Xは酸素原子、ヒドロキシル基、アシルオキシ基又はアリールカルボニルオキシ基を示す)で表されるイミド骨格を有するイミド化合物と、酸素及び遷移金属化合物との共存下、ホスフィン類、ホスフィンオキシド類、ホスホン酸類及びホスフィン酸類から選択されたリン化合物を鎖状C<sub>2-20</sub>オレフィンに対して付加反応させ、有機リン化合物を製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特定の窒素化合物と酸化剤との共存下、水素原子-リン結合を有するリン化合物を、炭素-炭素不飽和結合を有する不飽和化合物

に対して付加反応させて有機リン化合物を製造する方法に関する。

#### 【0002】

【従来の技術】一般的に、炭素—リン結合を有する有機リン化合物は、難燃剤、医薬・農薬等の生理活性物質、核廃棄物処理剤、錯体触媒の配位子及びそれらの合成中間体として有用である。このような有機リン化合物を合成する方法としては、例えば、有機リチウムやグリニヤール反応剤を用いる方法及び有機ハロゲン化物を用いる方法 [D. E. C. Corbridge, *Studies in Inorganic Chemistry 20" Phosphorus An Outline of Its Chemistry, Biochemistry and Uses"* 5th ed. p316~336, Elsevier (1995)] が知られている。しかし、これらの方法は、置換反応のために効率が悪く、工業的に有利な方法とは言えない。

【0003】そこで、上記置換反応の欠点を克服するために、付加反応による有機リン化合物の合成方法、例えば、ラジカル開始剤を用いて有機リン化合物を製造する方法が報告されている。特許第2525408号公報には、4-フェニル-1-ブテンを有機アルコール溶媒及びラジカル開始剤の存在下、次亜リン酸と還流条件下で反応させ、4-フェニルブチル亜ホスホン酸を製造する方法が開示されている。特許第3128015号公報には、次亜リン酸又は次亜リン酸塩と炭素数4~12のアルケンとをアルコール溶媒中でラジカル開始剤の存在下で反応させて、アルキルホスフィン酸を生成させる第一工程、次いでこのアルキルホスフィン酸と(メタ)アクリル酸エステルをラジカル開始剤の存在下で反応させて2-ヒドロキシカルボニルエチルアルキルホスフィン酸エステルを生成させる第二工程、次いでこのエステルを加水分解する第三工程により、2-ヒドロキシカルボニルエチルアルキルホスフィン酸を製造する方法が開示されている。この方法では、最終目的物の末端にヒドロキシカルボニル基を導入するために、前記のような段階的な工程を必要とする。

【0004】また、特開平10-87678号公報には、アクリロニトリルを上昇した温度(130~250℃)で、リン化合物と反応させ、2-シアノエチルホスフィン酸エステルを製造する方法が開示されている。この方法は、不活性ガス雰囲気下において行われることが有利である。

【0005】さらに、遷移金属触媒を利用して有機リン化合物を製造する方法が報告されている。例えば、J. Am. Chem. Soc., 122, p5407-5408 (2000) には、環状リン化合物を、炭素—炭素二重結合を有する不飽和化合物に対して付加させる方法が開示されている。しかし、この文献では、利用できるリン化合物が特定の環状リン化合物に特定されており、

また、高価で特異な遷移金属触媒を用いている。一方、特開2000-256380号公報及び特開2000-256381号公報には、第2級ホスファイトをアセチレン化合物に対して付加させる方法が開示されている。また、特開平9-241276号公報及び特開平9-295993号公報には、第2級ホスフィンオキシドをアセチレン化合物に対して付加させる方法が開示されている。これらの方法は、いずれも高価なパラジウム錯体触媒を用い、そして反応の中間体が酸素に敏感であるために、不活性ガス下で行われる。したがって、このような高価な遷移金属触媒を利用する方法は、触媒の入手性や回収性、生産性、経済性などの点から、必ずしも工業的に有利な方法とは言えない。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、温和な条件下で、有機リン化合物を効率よく製造できる方法を提供することにある。

【0007】本発明の他の目的は、酸素の存在下であっても、広範な触媒を用いて、有機リン化合物を工業的に有利に製造できる方法を提供することにある。

【0008】本発明の別の目的は、段階的な工程を経なくても、反応系を設計することによって、不飽和化合物の付加とともにその付加末端(例えば、リン原子の $\beta$ 位、 $\omega$ 位など)にヒドロキシル基を導入できる方法を提供することにある。

#### 【0009】

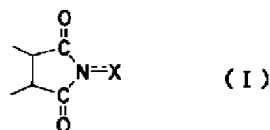
【課題を解決するための手段】本発明者は、前記目的を達成するため鋭意検討の結果、特定の窒素化合物と酸化剤との共存下、水素原子—リン結合を有するリン化合物と、炭素—炭素不飽和結合を有する不飽和化合物とを反応させると、温和な条件下で付加反応が進行し、有機リン化合物が効率的に得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】すなわち、本発明の方法では、N-ヒドロキシル基、N-オキシル基、N-オキシド基、オキシム基又はニトロソ基を有する窒素化合物と酸化剤との共存下、少なくとも1つの水素原子—リン結合を有するリン化合物又はその塩を、少なくとも1つの炭素—炭素不飽和結合を有する不飽和化合物に対して付加反応させ、有機リン化合物を製造する。

【0011】本発明の反応において、窒素化合物は、N-ヒドロキシル基(ヒドロキシイミノ基)又はN-オキシル基を有する有機化合物から選択された少なくとも一種の化合物であってもよい。また、窒素化合物は、イミド化合物、トリアゾール化合物、トリアジン化合物、アミド化合物及びヒンダードアミン化合物からなる群より選択された少なくとも一種の化合物であってもよい。なお、本発明の反応において、窒素化合物は、下記式(I)で表されるイミド骨格を有するイミド化合物であってもよい。

【0012】

【化4】



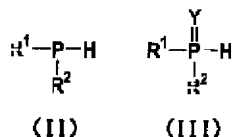
【0013】(式中、Xは酸素原子、ヒドロキシル基、アシルオキシ基又はアリールカルボニルオキシ基を示す)

前記方法において、各成分の使用量は、例えば、不飽和化合物1モルに対して、リン化合物0.1～10モル、窒素化合物0.0001～1モル、酸化剤0.0001モル以上であってもよい。前記酸化剤は、酸素、オゾン、酸化窒素、過氧化物、金属化合物、アゾ化合物、酸化酵素及びハロゲンからなる群より選択された少なくとも一種の化合物であってもよい。また、酸化剤は、酸素、オゾン及び酸化窒素からなる群より選択された少なくとも一種の酸素源と、過氧化物、金属化合物、アゾ化合物、酸化酵素及びハロゲンからなる群より選択された少なくとも一種の酸化促進剤とで構成してもよく、金属化合物は、例えば、遷移金属化合物であってもよい。なお、前記反応において、窒素化合物と酸化促進剤との割合は、例えば、前者1モルに対して後者0.0001～10モル程度であってもよい。

【0014】前記反応において、リン化合物は、下記式(II)又は(III)で表されるリン化合物又はその塩であってもよい。

【0015】

【化5】



【0016】(式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アリール基、アラールキル基、複素環基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、シクロアルキルオキシ基、シクロアルケニルオキシ基又はアリールオキシ基を示す。R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は置換基を有していてもよい。Yは、酸素原子を示す)

このようなリン化合物(II)又は(III)は、ホスフィン類、ホスフィンオキシド類、ホスホン酸類、ホスフィン酸類などを含んでいる。リン化合物は、このような化合物あるいはその金属塩又はアンモニウム塩であってもよい。

【0017】また、前記不飽和化合物としては、オレフィン類(例えば、鎖状C<sub>2-20</sub>オレフィン)又はアセチレ

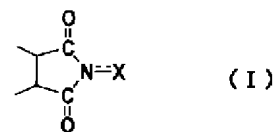
ン類などを使用してもよい。

【0018】なお、前記反応は、相間移動触媒の共存下で反応させてもよい。

【0019】本発明では、下記式(I)

【0020】

【化6】



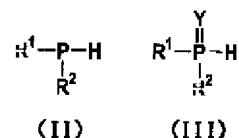
【0021】(式中、Xは酸素原子、ヒドロキシル基、アシルオキシ基又はアリールカルボニルオキシ基を示す)で表されるイミド骨格を有するイミド化合物と、酸素及び遷移金属化合物との共存下、ホスフィン類、ホスフィンオキシド類、ホスホン酸類及びホスフィン酸類から選択されたリン化合物を、鎖状C<sub>2-20</sub>オレフィンに対して付加反応させ、有機リン化合物を製造できる。

【0022】

【発明の実施の形態】[リン化合物]リン化合物は、分子内に少なくとも1つの水素原子-リン結合を有する化合物である限り特に制限されず、無機リン化合物及び有機リン化合物が含まれる。リン化合物としては、例えば、下記式(II)又は(III)で表されるリン化合物が用いられる。

【0023】

【化7】



【0024】(式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アリール基、アラールキル基、複素環基、ヒドロキシル基、チオール基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルケニルオキシ基、シクロアルキルオキシ基、シクロアルケニルオキシ基、アリールオキシ基、アシル基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、アミノ基、ホスフィノ基、スルフィニル基、スルホニル基又は有機金属基を示す。R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は置換基を有していてもよい。Yは、酸素原子、硫黄原子、Se原子、Te原子、又は置換基を有していてもよいボラン基を示す)

ハロゲン原子には、フッ素、塩素、臭素及びヨウ素原子が含まれる。アルキル基には、例えば、メチル、エチル、ブチル、ヘキシル、デシル、ドデシル、エイコシル、トリアコンチルなどの炭素数1～30程度の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基が含まれる。アルケニル基に

は、例えば、ビニル、アリル、ヘキセニル、デセニル、ドデセニル、エイコセニル、トリアコンテニル、プロパジエニル、1, 4-オクタジエニル、1, 3, 5-ヘキサトリエニルなどの炭素数2~30程度の直鎖状又は分岐鎖状アルケニル基が含まれる。アルキニル基には、例えば、エチニル、プロピニル、ヘキシニル、デシニル、ドデシニル、エイコシニル、トリアコンチニルなどの炭素数2~30程度の直鎖状又は分岐鎖状アルキニル基が含まれる。

【0025】シクロアルキル基には、例えば、シクロプロピル、シクロヘキシル、シクロデシル、シクロドデシル、シクロエイコシル、シクロドトリアコンチルなどの $C_{3-32}$ シクロアルキル基が含まれる。シクロアルケニル基には、例えば、シクロブテニル、シクロヘキセニル、シクロデセニル、シクロドデセニル、シクロエイコセニル、シクロドトリアコンテニル、1, 16-シクロトリアコンタジエニルなどの $C_{3-32}$ シクロアルケニル基が含まれる。アリール基には、例えば、フェニル、ナフチルなどの $C_{6-14}$ アリール基が含まれる。アラルキル基には、例えば、ベンジル、フェネチルなどの $C_{6-10}$ アリール $C_{1-4}$ アルキル基が含まれる。

【0026】複素環基には、窒素、酸素及び硫黄原子から選択された少なくとも1つのヘテロ原子を環の構成原子として含む5又は6員複素環基、複素環と炭化水素基とが縮合した縮合複素環基が含まれ、複素環基は芳香族性又は非芳香族性複素環基であってもよい。このような複素環基には、例えば、ピロリル、ビリジル、ピラジニル、ピペリジル、インドリル、キノリルなどの窒素原子含有複素環基、フリル、フロイル、フルフリルなどの酸素原子含有複素環基、チエニル、オクチルチエニル、テニルなどの硫黄原子含有複素環基などが含まれる。

【0027】アルコキシ基には、例えば、メトキシ、エトキシ、ブトキシ、ヘキシルオキシ、デシルオキシ、ドデシルオキシ、エイコシルオキシ、トリアコンチルオキシなどの炭素数1~30程度のアルコキシ基が含まれる。アルキルチオ基には、例えば、メチルチオなどの $C_{1-4}$ アルキルチオ基が含まれる。アルケニルオキシ基には、例えば、ブテニルオキシ、ヘキセニルオキシ、デセニルオキシ、ドデセニルオキシ、エイコセニルオキシ、トリアコンテニルオキシなどの炭素数2~30程度のアルケニルオキシ基が含まれる。シクロアルキルオキシ基には、例えば、シクロプロピルオキシ、シクロヘキシルオキシ、シクロデシルオキシ、シクロドデシルオキシ、シクロエイコシルオキシ、シクロドトリアコンチルオキシなどの炭素数3~32程度のシクロアルキルオキシ基が含まれる。シクロアルケニルオキシ基には、例えば、シクロペンテニルオキシ、シクロヘキセニルオキシ、シクロデセニルオキシ、シクロドデセニルオキシ、シクロエイコセニルオキシ、シクロドトリアコンテニルオキシなどの炭素数3~32程度のシクロアルケニルオキシ基

が含まれる。アリールオキシ基には、例えば、フェノキシ、ナフチルオキシなどの炭素数6~14程度のアリールオキシ基が含まれる。アシル基には、例えば、アセチル、プロピオニル基などの炭素数1~6程度の脂肪族アシル基、ベンゾイル基などの芳香族アシル基などが含まれる。アルコキシカルボニル基には、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、ブトキシカルボニル基などの $C_{1-10}$ アルコキシカルボニル基が含まれる。アリールオキシカルボニル基には、例えば、フェノキシカルボニル基などの $C_{6-14}$ アリールオキシカルボニル基が含まれる。アシルオキシ基には、例えば、ホルミルオキシ、アセチルオキシ(アセトキシ)などの炭素数1~6程度のアシルオキシ基が含まれる。

【0028】アミノ基には、例えば、アミノ基、N-置換アミノ基(メチルアミノなどのN-モノ又はジ $C_{1-4}$ アルキルアミノ基、アセチルアミノ基などのアシルアミノ基など)などが含まれる。ホスフィノ基には、例えば、ホスフィノ基、P-置換ホスフィノ基(メチルホスフィノなどのP-モノ又はジ $C_{1-4}$ アルキルホスフィノ基など)が含まれる。スルフィニル基には、例えば、スルフィニル基、置換スルフィニル基(メチルスルフィニルなどの $C_{1-4}$ アルキルスルフィニル基など)が含まれる。スルホニル基には、例えば、スルホニル基、置換スルホニル基(メチルスルホニルなどの $C_{1-4}$ アルキルスルホニル基など)が含まれる。

【0029】有機金属基には、シリル基[例えば、シラノール、アルキルシリル基(例えば、メチルシリルなどのモノ、ジ又はトリ $C_{1-4}$ アルキルシリル基)、アルコキシシリル基(例えば、メトキシシリルなどのモノ、ジ又はトリ $C_{1-4}$ アルコキシシリル基など)]、及びこれらのシリル基に対応する有機金属基(例えば、セレン、テルル又はゲルマニウム原子含有有機金属基など)が含まれる。

【0030】好ましい $R^1$ 及び $R^2$ は、同一又は異なって、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アリール基、アラルキル基、複素環基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、シクロアルキルオキシ基、シクロアルケニルオキシ基又はアリールオキシ基である。

【0031】 $R^1$ 及び $R^2$ は、その種類に応じて置換基を有していてもよい。置換基としては、ハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素原子など)、前記例示のアルキル基、前記例示のアルケニル基、前記例示のアルキニル基、前記例示のシクロアルキル基、前記例示のシクロアルケニル基、前記例示のアリール基、前記例示のアラルキル基、前記例示の複素環基、ヒドロキシ基、前記例示のアルコキシ基、前記例示のアルケニルオキシ基、前記例示のシクロアルキルオキシ基、前記例示のシクロアルケニルオキシ基、前記例示のアリールオキシ基、カ

ルボニル基（又はケト基）、前記例示のアシル基、カルボキシル基、前記例示のアルコキシカルボニル基、前記例示のアリールオキシカルボニル基、前記例示のアシルオキシ基、前記例示のアミノ基、ニトロ基、シアノ基、カルコゲン含有基（チオ基、セレン基、テルロ基など）などが例示できる。これらの置換基は、単独で又は二種以上組み合わせて置換されていてもよい。なお、 $R^1$ 及び $R^2$ は、橋かけ環式基、縮合多環式基、環式テルペン基などの多環式基（例えば、ビスクロヘキシル、ジシクロペンタジエニル、イソカンフィル、フェンキル、インデニル、ツジル、アビエチル、ヒドロアビエチルなど）であってもよい。

【0032】Yには、酸素原子、硫黄原子、Se原子、Te原子、又は置換されていてもよいボラン基〔例えば、トリメチルボランなどのトリアルキルボラン基、三塩化ボランなどのトリハロゲン化ボラン基など〕が含まれる。好ましいYは酸素原子である。

【0033】好ましいリン化合物（II）又は（III）としては、例えば、ホスフィン類、ホスフィンオキシド類、ホスホン酸類及びホスフィン酸類が挙げられる。

【0034】上記式（II）で表される好ましいホスフィン類において、 $R^1$ は、水素原子、アルキル基（特に、メチル、エチル、ヘキシル基などの $C_{1-18}$ アルキル基）、シクロアルキル基（特に、シクロプロピル、シクロヘキシルなどの $C_{3-10}$ シクロアルキル基）、アリール基（特に、フェニル、ナフチルなどの $C_{6-14}$ アリール基）、アラルキル基（特に、ベンジルなどの $C_{6-10}$ アリール- $C_{1-4}$ アルキル基）又はヒドロキシル基であり、 $R^2$ は、水素原子、ヒドロキシル基、アルコキシ基（特に、メトキシ、エトキシなどの $C_{1-8}$ アルコキシ基）、シクロアルキルオキシ基（特に、シクロプロピルオキシなどの $C_{3-10}$ シクロアルキルオキシ基）又はアリールオキシ基（特に、フェノキシ、ナフチルオキシなどの $C_{6-14}$ アリールオキシ基）である。

【0035】ホスフィン類としては、例えば、ホスフィン、アルキルホスフィン（メチルホスフィン、エチルホスフィン、ヘキシルホスフィンなど）、シクロアルキルホスフィン（シクロプロピルホスフィン、シクロヘキシルホスフィンなど）、アリールホスフィン（フェニルホスフィン、ナフチルホスフィンなど）、アラルキルホスフィン（ベンジルホスフィンなど）、アルコキシホスフィン（メトキシホスフィン、エトキシホスフィン、プロポキシホスフィン、オクチルオキシホスフィンなど）、シクロアルキルオキシホスフィン（シクロプロピルオキシホスフィン、シクロヘキシルオキシホスフィンなど）、アリールオキシホスフィン（フェノキシホスフィン、ナフチルオキシホスフィンなど）、ヒドロキシホスフィン（ヒドロキシホスフィン（亜ホスフィン酸）、ヒドロキシメチルホスフィン、シクロヘキシルヒドロキシ

ホスフィンオキシド、ヒドロキシフェニルホスフィン、ジヒドロキシホスフィン（亜ホスホン酸）など）などが挙げられる。

【0036】特に、好ましいホスフィン類としては、ホスフィン、フェニルホスフィン、ヒドロキシホスフィン（亜ホスフィン酸）及びジヒドロキシホスフィン（亜ホスホン酸）が挙げられる。

【0037】上記式（III）で表される好ましいホスフィンオキシド類において、 $R^1$ は、水素原子、アルキル基（特に、メチル、エチル基などの $C_{1-18}$ アルキル基）、シクロアルキル基（特に、シクロプロピル、シクロヘキシルなどの $C_{3-10}$ シクロアルキル基）、アリール基（特に、フェニル、ナフチルなどの $C_{6-14}$ アリール基）、アラルキル基（特に、ベンジルなどの $C_{6-10}$ アリール- $C_{1-4}$ アルキル基）又はヒドロキシル基であり、 $R^2$ は、水素原子、ヒドロキシル基、アルコキシ基（特に、メトキシ、エトキシなどの $C_{1-8}$ アルコキシ基）、シクロアルキルオキシ基（特に、シクロプロピルオキシなどの $C_{3-10}$ シクロアルキルオキシ基）又はアリールオキシ基（特に、フェノキシ、ナフチルオキシなどの $C_{6-14}$ アリールオキシ基）であり、Yは、酸素原子である。

【0038】ホスフィンオキシド類としては、例えば、ホスフィンオキシド、アルキルホスフィンオキシド（メチルホスフィンオキシド、エチルホスフィンオキシド、イソブチルホスフィンオキシド、ヘキシルホスフィンオキシドなど）、シクロアルキルホスフィンオキシド（シクロプロピルホスフィンオキシド、シクロヘキシルホスフィンオキシドなど）、アリールホスフィンオキシド（フェニルホスフィンオキシド、ナフチルホスフィンオキシドなど）、アラルキルホスフィンオキシド（ベンジルホスフィンオキシドなど）、アルコキシホスフィンオキシド（メトキシホスフィンオキシド、エトキシホスフィンオキシド、プロポキシホスフィンオキシド、オクチルオキシホスフィンオキシドなど）、シクロアルキルオキシホスフィンオキシド（シクロプロピルオキシホスフィンオキシド、シクロヘキシルオキシホスフィンオキシドなど）、アリールオキシホスフィンオキシド（フェノキシホスフィンオキシド、ナフチルオキシホスフィンオキシドなど）、ヒドロキシホスフィンオキシド（エチルヒドロキシホスフィンオキシド、シクロヘキシルヒドロキシホスフィンオキシド、ヒドロキシフェニルホスフィンオキシドなど）などが挙げられる。

【0039】上記式（III）で表される好ましいホスホン酸類において、 $R^1$ は、水素原子、アルキル基（特に、メチル、エチル基などの $C_{1-18}$ アルキル基）、シクロアルキル基（特に、シクロプロピル、シクロヘキシルなどの $C_{3-10}$ シクロアルキル基）、アリール基（特に、フェニル、ナフチルなどの $C_{6-14}$ アリール基）、アラルキル基（特に、ベンジルなどの $C_{6-10}$ アリール- $C_{1-4}$

アルキル基)又はヒドロキシル基であり、 $R^2$ は、水素原子、ヒドロキシル基、アルコキシ基(特に、メトキシ、エトキシなどの $C_{1-8}$ アルコキシ基)、シクロアルキルオキシ基(特に、シクロプロピルオキシなどの $C_{3-10}$ シクロアルキルオキシ基)又はアリールオキシ基(特に、フェノキシ、ナフチルオキシなどの $C_{6-14}$ アリールオキシ基)であり、 $Y$ は、酸素原子である。ホスホン酸類には、そのエステル及びその塩(特に、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、遷移金属塩及びアンモニウム塩)も含まれる。

【0040】ホスホン酸類としては、例えば、ホスホン酸、アルキルホスホン酸(メチルホスホン酸、エチルホスホン酸など)、シクロアルキルホスホン酸(シクロプロピルホスホン酸、シクロヘキシルホスホン酸など)、アリールホスホン酸(フェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸など)、アラルキルホスホン酸(ベンジルホスホン酸など)、上記ホスホン酸のエステル誘導体[例えば、ホスホン酸モノエステル(ホスホン酸モノメチル、ホスホン酸モノエチルなどのホスホン酸モノアルキル、ホスホン酸モノシクロプロピル、ホスホン酸モノシクロヘキシルなどのホスホン酸モノシクロアルキル、ホスホン酸モノフェニル、ホスホン酸モノナフチルなどのホスホン酸モノアリールなど)など]、上記ホスホン酸の塩[例えば、アルカリ金属塩(ホスホン酸ナトリウム、ホスホン酸カリウムなど)、アルカリ土類金属塩(ホスホン酸マグネシウムなど)、遷移金属塩(ホスホン酸マンガン、ホスホン酸銅(II)など)、アンモニウム塩(ホスホン酸アンモニウムなど)など]などが挙げられる。

【0041】特に、好ましいホスホン酸類としては、ホスホン酸、ホスホン酸アルカリ金属塩(ナトリウム塩、カリウム塩など)及びホスホン酸アンモニウム塩が挙げられる。

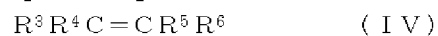
【0042】上記式(III)で表される好ましいホスフィン酸類において、 $R^1$ は、水素原子、アルキル基(特に、メチル、エチル基などの $C_{1-18}$ アルキル基)、シクロアルキル基(特に、シクロプロピル、シクロヘキシルなどの $C_{3-10}$ シクロアルキル基)、アリール基(特に、フェニル、ナフチルなどの $C_{6-14}$ アリール基)、アラルキル基(特に、ベンジルなどの $C_{6-10}$ アリール- $C_{1-4}$ アルキル基)又はヒドロキシル基であり、 $R^2$ は、水素原子、ヒドロキシル基、アルコキシ基(特に、メトキシ、エトキシなどの $C_{1-8}$ アルコキシ基)、シクロアルキルオキシ基(特に、シクロプロピルオキシなどの $C_{3-10}$ シクロアルキルオキシ基)又はアリールオキシ基(特に、フェノキシ、ナフチルオキシなどの $C_{6-14}$ アリールオキシ基)であり、 $Y$ は、酸素原子である。ホスフィン酸類には、そのエステル及びその塩(特に、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、遷移金属塩及びアンモニウム塩)も含まれる。

【0043】ホスフィン酸類としては、例えば、ホスフィン酸、アルキルホスフィン酸(メチルホスフィン酸、エチルホスフィン酸など)、シクロアルキルホスフィン酸(シクロプロピルホスフィン酸、シクロヘキシルホスフィン酸など)、アリールホスフィン酸(フェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸など)、アラルキルホスフィン酸(ベンジルホスフィン酸など)、上記ホスフィン酸のエステル誘導体[例えば、ホスフィン酸モノエステル(ホスフィン酸モノメチル、ホスフィン酸モノエチルなどのホスフィン酸モノアルキル、ホスフィン酸モノシクロプロピル、ホスフィン酸モノシクロヘキシルなどのホスフィン酸モノシクロアルキル、ホスフィン酸モノフェニル、ホスフィン酸モノナフチルなどのホスフィン酸モノアリールなど)、9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド及びその(ハロゲン、アルキル基及び/又はアリール基)置換誘導体など]、上記ホスフィン酸の塩[例えば、アルカリ金属塩(ホスフィン酸ナトリウム、ホスフィン酸カリウムなど)、アルカリ土類金属塩(ホスフィン酸バリウムなど)、遷移金属塩(ホスフィン酸マンガン、ホスフィン酸鉄(III)、ホスフィン酸ニッケルなど)、アンモニウム塩(ホスフィン酸アンモニウムなど)など]などが挙げられる。

【0044】特に、好ましいホスフィン酸類としては、ホスフィン酸、ホスフィン酸金属塩(ナトリウム塩、カリウム塩など)及びホスフィン酸アンモニウム塩が挙げられる。

【0045】[炭素-炭素不飽和結合を有する不飽和化合物]不飽和化合物には、オレフィン類、アレン類、アセチレン類などが含まれ、例えば、下記式(IV)で表されるオレフィン類、下記式(V)で表されるアレン類、又は下記式(VI)で表されるアセチレン類が用いられる。

【0046】



(式中、 $R^3\sim R^8$ は、同一又は異なって、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、複素環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、カルボキシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、カルボニルジオキシ基、アミノ基、シアノ基、ホスホノ基、ホスフィニコ基、スルホ基又はシリル基を示す。 $R^3\sim R^8$ は置換基を有していてもよい。 $R^3$ と $R^4$ 、 $R^5$ と $R^6$ は、互いに結合して二重結合、あるいは芳香族性又は非芳香族性環を形成してもよい。 $R^7$ と $R^8$ は、互いに結合して環を形成していてもよい)

ハロゲン原子には、フッ素、塩素、臭素及びヨウ素原子が含まれる。アルキル基には、例えば、メチル、エチ



ル、プロピル、ヘキシル、デシルなどの炭素数1～18程度の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基が含まれる。アルケニル基には、例えば、ビニル、アリル、プロペニル、3-ブテニルなどの炭素数2～18程度の直鎖状又は分岐鎖状アルケニル基が含まれる。

【0047】シクロアルキル基には、例えば、シクロヘキシル、シクロオクチル、シクロデシルなどの $C_{5-18}$ シクロアルキル基が含まれる。アリール基には、例えば、フェニル、ナフチルなどの $C_{6-14}$ アリール基及びそれらの置換体（トリル、クレジル、キシリル、クミルなど）が含まれる。アラルキル基には、例えば、ベンジル、フェネチル、フェニルベンジル、ナフチルメチルなどの $C_{6-10}$ アリール- $C_{1-4}$ アルキル基が含まれる。複素環基には、窒素、酸素及び硫黄原子から選択された少なくとも1つのヘテロ原子を環の構成原子として含む5又は6員複素環基、複素環と炭化水素基とが縮合した縮合複素環基が含まれ、複素環基は芳香族性又は非芳香族性複素環基であってもよい。このような複素環基には、例えば、ピロリル、ピリジル、ピラジニル、ピペリジル、インドリル、キノリルなどの窒素原子含有複素環基、フリル、フロイル、フルフリルなどの酸素原子含有複素環基、チエニル、オクチルチエニル、テニルなどの硫黄原子含有複素環基などが含まれる。

【0048】アルコキシ基には、例えば、メトキシ、エトキシ、ブトキシなどの炭素数1～8程度のアルコキシ基が含まれる。アリールオキシ基には、例えば、フェノキシ、ナフチルオキシなどの炭素数6～14程度のアリールオキシ基が含まれる。アシル基には、例えば、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、バレリル、イソバレリル、ピバロイル基などの炭素数1～6程度のアシル基が含まれる。アシルオキシ基には、例えば、ホルミルオキシ、アセチルオキシ（アセトキシ）、プロピオニルオキシ、ブチリルオキシなどの炭素数1～6程度のアシルオキシ基が含まれる。アルコキシカルボニル基には、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、ブトキシカルボニル基などの $C_{1-10}$ アルコキシカルボニル基が含まれる。アミノ基には、例えば、アミノ基、N-置換アミノ基（メチルアミノなどのN-モノ又は $ジC_{1-4}$ アルキルアミノ基、アセチルアミノ基などのアシルアミノ基など）などが含まれる。シリル基には、例えば、シラノール、アルキルシリル基（例えば、メチルシリルなどのモノ、ジ又はトリ $C_{1-4}$ アルキルシリル基）、アルコキシシリル基（例えば、メトキシシリルなどのモノ、ジ又はトリ $C_{1-4}$ アルコキシシリル基など）などが含まれる。

【0049】前記 $R^3 \sim R^8$ は、その種類に応じて置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素原子など）、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、

アルコキシカルボニル基、アシル基、アシルオキシ基、アミノ基、N-置換アミノ基（N-アルキルアミノ基など）、アミド基、ニトロ基、シアノ基などが挙げられる。

【0050】オレフィン類には、 $\alpha$ -オレフィン類、環状オレフィン類、直鎖ジエン類、環状ジエン類が挙げられる。 $\alpha$ -オレフィン類には、例えば、エチレン、プロピレン、n-ブテン、イソブテン、n-ペンテン、イソペンテン、n-ヘキセン、イソヘキセン、n-オクテン（例えば、1-オクテン）、イソオクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、n-エイコセン、2, 4, 4-トリメチルペンテン異性体類の混合物などの $C_{2-20}$   $\alpha$ -オレフィンが含まれる。環状オレフィン類には、例えば、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロオクテン、シクロデセンなどの $C_{5-10}$ 環状オレフィンが含まれる。直鎖ジエン類には、例えば、ブタジエン、イソprene、1, 5-ヘキサジエンなどの $C_{3-10}$ 鎖状ジエンが含まれる。環状ジエン類には、例えば、1, 3-シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、1, 5-シクロオクタジエン、ノルボルナジエンなどの $C_{3-10}$ 環状ジエンが含まれる。

【0051】また、官能基を有するオレフィン類には、アクリル酸及びその誘導体（アクリル酸エステル、アクリル酸金属塩、アクリル酸の $\beta$ -炭化水素基置換体など）、メタクリル酸及びその誘導体（メタクリル酸エステル、メタクリル酸金属塩、メタクリル酸の $\beta$ -炭化水素基置換体など）、（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリルアミド、有機カルボン酸ビニル、アルキルビニルケトン、芳香族ビニルケトン、（メタ）アクロレイン、キノン（ベンゾキノン、ナフトキノンなど）、（メタ）アクロレインシアノヒドリン、アリルアルコール、イタコン酸及びその誘導体（イタコン酸エステル、イタコン酸金属塩、イタコン酸無水物、イタコン酸アミドなど）、マレイン酸及びその誘導体（マレイン酸エステル、マレイン酸金属塩、無水マレイン酸、マレイン酸アミド、マレイン酸イミドなど）、フマル酸及びその誘導体（フマル酸エステル、フマル酸金属塩、フマル酸アミドなど）、フマロニトリル、ビニルホスホン酸及びその誘導体（ビニルホスホン酸エステル、ビニルホスホン酸金属塩など）、ビニルアルキルホスフィン酸及びその誘導体（ビニルアリールホスフィン酸エステル、ビニルアリールホスフィン酸金属塩など）、ビニルアリールホスフィン酸及びその誘導体（エステル、金属塩など）、ビニルスルホン酸及びその誘導体（ビニルスルホン酸金属塩など）、ハロゲン化オレフィンなどが挙げられるが、これらに限定されない。

【0052】アレン類には、鎖状アレン類、例えば、アレン（プロパンジエン）、1, 2-ブタジエンなどが挙げられる。

【0053】アセチレン類には、鎖状アセチレン類が挙

げられる。鎖状アセチレン類には、例えば、アセチレン、ブチン、オクチン、フェニルアセチレン、シクロヘキセニルアセチレン、ブタジイン、2-ブチン-1, 4-ジオール、プロパギルアルコール、ビニルアセチレン、トリメチルシリルアセチレン、エチニルチオフェン、プロピオニトリル、ヘキシノニトリルなどが挙げられる。

【0054】好ましい不飽和化合物としては、オレフィン類及びアセチレン類、特に、 $C_{2-20}$ 鎖状オレフィンが挙げられる。

【0055】なお、本発明において用いられる不飽和化合物は、何ら前述の記載に限定されるものではなく、例えば、成書「高分子学会編 高分子データ・ハンドブック-基礎編-」第2頁～第364頁(培風館、1986)に記載されている不飽和化合物を使用することもできる。

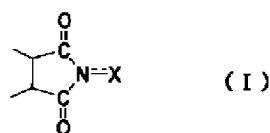
【0056】[窒素化合物] 窒素化合物は、N-ヒドロキシル基、N-オキシ基、N-オキシド基、オキシム基及びニトロソ基からなる群より選択された少なくとも1つの活性基(以下、単に窒素含有活性基と言う場合がある)を有する有機化合物である限り特に制限されない。代表的な窒素化合物は、例えば、脂肪族化合物、脂環式化合物、芳香族化合物、複素環式化合物及び複素芳香族化合物からなる群より選択された少なくとも1つの化合物である。

【0057】好ましい窒素化合物は、N-ヒドロキシル基又はN-オキシ基を有する。窒素化合物には、通常、イミド化合物、トリアゾール化合物、トリアジン化合物、イミダゾール化合物、アミド化合物又はヒンダードアミン化合物が含まれる。

【0058】前記イミド化合物としては、特に、脂環族又は芳香族イミド化合物が好ましく用いられ、例えば、下記式(I)で表されるイミド骨格を有する化合物が用いられる。

【0059】

【化8】



【0060】(式中、Xは酸素原子、ヒドロキシル基、アシルオキシ基又はアリールカルボニルオキシ基を示す)

アシルオキシ基には、例えば、ホルミルオキシ、アセチルオキシ(アセトキシ)、プロピオニルオキシ、ブチリルオキシなどの炭素数1～6程度のアシルオキシ基(好ましくは、 $C_{1-4}$ アシルオキシ基、特にアセチルオキシ基)が含まれる。

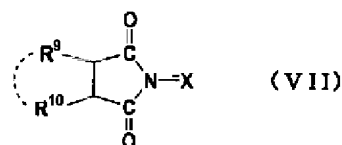
【0061】また、アリールカルボニルオキシ基には、

ベンゾイルオキシ、トルオイルオキシ、ナフトイルオキシなどの炭素数6～20程度のアリールカルボニルオキシ基が含まれる。

【0062】イミド化合物の具体例としては、例えば、下記式(VII)で表される化合物が挙げられる。

【0063】

【化9】



【0064】(式中、 $R^9$ 及び $R^{10}$ は、同一又は異なって、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基を示し、 $R^9$ 及び $R^{10}$ は、互いに結合して二重結合、あるいは芳香族性又は非芳香族性環を形成してもよく、 $R^9$ 及び $R^{10}$ により形成される芳香族性又は非芳香族性環は、前記式(I)で示されるイミド骨格を少なくとも1つ有していてもよい。Xは前記に同じ)

$R^9$ 及び $R^{10}$ において、ハロゲン原子には、フッ素、塩素、臭素及びヨウ素原子が含まれる。アルキル基には、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、デシル基などの炭素数1～10程度の直鎖状又は分岐鎖状アルキル基(好ましくは $C_{1-6}$ アルキル基、特に $C_{1-4}$ アルキル基)が含まれる。

【0065】シクロアルキル基には、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロオクチル基などの $C_{3-10}$ シクロアルキル基が含まれる。アリール基には、フェニル基、ナフチル基などの $C_{6-14}$ アリール基が含まれる。アルコキシ基には、例えば、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、tert-ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ基などの炭素数1～10程度のアルコキシ基が含まれる。

【0066】アルコキシカルボニル基には、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、プロポキシカルボニル、イソプロポキシカルボニル、ブトキシカルボニル、イソブトキシカルボニル、tert-ブトキシカルボニル、ペンチルオキシカルボニル、ヘキシルオキシカルボニル基などの、アルコキシ部分の炭素数が1～10程度のアルコキシカルボニル基(好ましくは $C_{1-6}$ アルコキシカルボニル基、さらに好ましくは $C_{1-4}$ アルコキシカルボニル基)が含まれる。

【0067】アシル基には、例えば、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、イソブチリル、バレリル、イソバレリル、ヒバロイル基などの炭素数1～6程度のアシル基が含まれる。

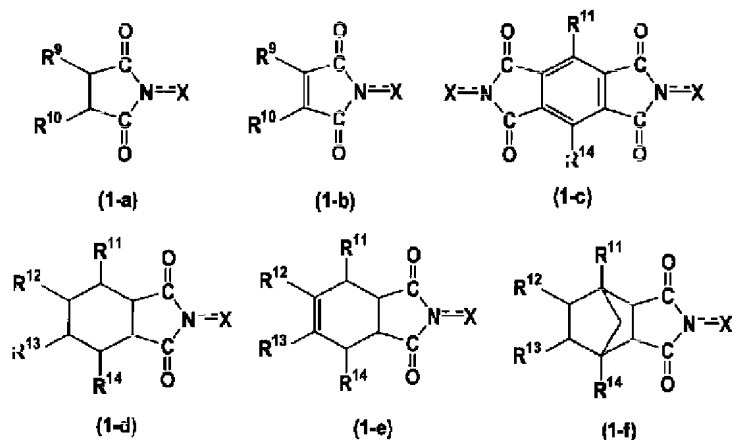
【0068】前記 $R^9$ 及び $R^{10}$ は、同一又は異なってもよい。また、前記式(VII)において、 $R^9$ 及び $R^{10}$ は互いに結合して、二重結合、あるいは芳香族性又は非芳香族性の環を形成してもよい。好ましい芳香族性又は非芳香族性環は5～12員環、特に6～10員環程度であり、複素環又は縮合複素環であってもよいが、炭化水素環である場合が多い。芳香族性又は非芳香族性環は、前記式(VII)で表されるイミド骨格を少なくとも1つ(通常、1又は2)有していてもよい。このような環には、例えば、非芳香族性脂環族環(置換基を有していてもよいシクロアルカン環(シクロヘキサン環な

ど)、置換基を有していてもよいシクロアルケン環(シクロヘキセン環など)など)、非芳香族性橋かけ環(5-ノルボルネン環などの置換基を有していてもよい橋かけ式炭化水素環など)、ベンゼン環、ナフタレン環などの置換基を有していてもよい芳香族環が含まれる。前記環は、芳香族環で構成される場合が多い。

【0069】好ましいイミド化合物には、下記式で表される化合物が含まれる。

【0070】

【化10】



【0071】(式中、 $R^{11} \sim R^{14}$ は、同一又は異なっており、それぞれ、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基を示す。 $R^9$ 、 $R^{10}$ 及び $X$ は前記に同じ)  
 $R^{11} \sim R^{14}$ において、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシル基としては、前記と同様の基又は原子が例示できる。 $R^{11} \sim R^{14}$ は、通常、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～4程度の低級アルキル基、カルボキシル基、ニトロ基である場合が多い。

【0072】脂環族又は芳香族イミド化合物の例としては、多価カルボン酸イミド誘導体、例えば、 $N$ -ヒドロキシコハク酸イミド類、 $N$ -ヒドロキシ(アルキル)コハク酸イミド類、 $N$ -ヒドロキシマレイン酸イミド類、 $N$ -ヒドロキシヘキサヒドロフタル酸イミド類、 $N$ 、 $N'$ -ジヒドロキシシクロヘキサントラカルボン酸イミド類、 $N$ -ヒドロキシフタル酸イミド類、 $N$ -ヒドロキシヘット酸イミド類、 $N$ -ヒドロキシハイミック酸イミド類、 $N$ -ヒドロキシトリメリット酸イミド類、 $N$ 、 $N'$ -ジヒドロキシピロメリット酸イミド類、 $N$ 、 $N'$ -ジヒドロキシナフタレントラカルボン酸イミド類、及びこれらの $N$ -オキシル体(例えば、 $N$ -オキシルコハク酸イミド類、 $N$ -オキシルフタル酸イミド類など)などが挙げられる。さらに、エステル誘導体(例えば、 $N$ -アルキルカルボニルオキシコハク酸イミド類、 $N$ -

アルキルカルボニルオキシマレイン酸イミド類、 $N$ -アルキルカルボニルオキシフタル酸イミド類、 $N$ -アリールカルボニルオキシフタル酸イミド類など)及びエーテル誘導体(例えば、 $N$ -アルコキシコハク酸イミド類、 $N$ -アルコキシフタル酸イミド類、 $N$ -アリールオキシフタル酸イミド類など)を使用できる。特に、好ましいイミド化合物としては、フタル酸イミド骨格を有する化合物、例えば、 $N$ -ヒドロキシフタル酸イミド、 $N$ -オキシルフタル酸イミド、 $N$ -アセトキシフタル酸イミド及び $N$ -ベンゾイルオキシフタル酸イミドが挙げられる。

【0073】トリアゾール化合物には、窒素含有活性基、例えば、 $N$ -ヒドロキシル基又は $N$ -オキシル基を有する化合物が挙げられる。好ましいトリアゾール化合物には、脂環族及び芳香族トリアゾール化合物、例えば、1-ヒドロキシ-1, 2, 3-トリアゾール-4, 5-ジカルボン酸類、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール類、及びこれらの $N$ -オキシル体(例えば、3H-ベンゾトリアゾール-1-オキシド類、2H-ベンゾトリアゾール-1-オキシド類など)などが挙げられる。さらに、エステル誘導体(例えば、1-アルキルカルボニルオキシベンゾトリアゾール類、1-アリールカルボニルオキシベンゾトリアゾール類など)及びエーテル誘導体(例えば、1-アルキルカルボニルベンゾトリアゾール類、1-アリールカルボニルベンゾトリアゾール類など)を使用できる。特に、好ましいトリアゾール化合物としては、ベンゾトリアゾール化合物、例えば、1-ヒ

ドロキシベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾールの金属錯体、3H-ベンゾトリアゾール-1-オキシド、2H-ベンゾトリアゾール-1-オキシド、1-アセトキシベンゾトリアゾール及び1-ベンゾイルオキシベンゾトリアゾールが挙げられる。

【0074】トリアジン化合物、イミダゾール化合物又はアミド化合物には、窒素含有活性基、例えば、N-ヒドロキシル基又はN-オキシシル基を有する化合物が挙げられる。好ましいトリアジン化合物、イミダゾール化合物又はアミド化合物には、脂環族及び芳香族化合物、例えば、N-ヒドロキシベンゾトリアジン-4-オン類、1-ヒドロキシベンゾイミダゾール類、N-ヒドロキシ-2-ピリドン類、N-ヒドロキシホルムアニリド類、N-ヒドロキシアセトアニリド類、及びこれらのN-オキシシル体などが挙げられる。さらに、エステル誘導体（例えば、N-アルキルカルボニルベンゾトリアジン-4-オン類、N-アルキルカルボニル-2-ピリドン類、N-アルキルカルボニルアセトアニリド類、N-アリールカルボニルアセトアニリド類など）及びエーテル誘導体も使用できる。特に、好ましいトリアジン化合物、イミダゾール化合物又はアミド化合物としては、ベンゾトリアジン化合物又はアニリド化合物、例えば、N-ヒドロキシベンゾトリアジン-4-オン、N-ヒドロキシ-2-ピリドン、N-ヒドロキシアセトアニリド、N-アセトキシベンゾトリアジン-4-オン及びN-アセトキシアセトアニリドが挙げられる。

【0075】ヒンダードアミン化合物には、窒素含有活性基、例えば、N-ヒドロキシル基又はN-オキシシル基を有する化合物が挙げられる。好ましいヒンダードアミン化合物には、脂肪族及び脂環族化合物、例えば、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシシル類、2, 2, 5, 5-テトラメチルピロリジン-1-オキシシル類、2, 2, 5, 5-テトラメチル-3-ピロリン-1-オキシシル類、2, 2, 5, 5-テトラメチル-3-イミダゾリン-3-オキシド-1-オキシシル類、2, 2, 5, 5-テトラメチル-3-イミダゾリジン-1-オキシシル類などが挙げられる。特に、好ましい化合物としては、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシシル化合物、例えば、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシシル、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシシル及び4-オキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシシルが挙げられる。

【0076】オキシム基又はニトロソ基を有する有機化合物としては、特に、複素環族及び芳香族化合物が好ましく用いられる。例えば、ビオルル酸類、ニトロソフェノール類、ニトロソナフトール類、ニトロソフェナントレン類、ニトロソピリジノール類、ヒドロキシニトロソキノリン類、ヒドロキシニトロソイソキノリン類、アミノニトロソピリジン類、アミノニトロソキノリン類、ア

ミノニトロソイソキノリン類などが挙げられる。特に、好ましい化合物としては、ビオルル酸、ビオルル酸の塩、ニトロソナフトール及びニトロソピリジノールが挙げられる。

【0077】窒素化合物は、さらに、官能基（例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、複素環基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、カルボキシレート基、シアノ基、アミノ基、アルキルアミノ基、カルバモイル基、ニトロ基、ヒドロキシル基、ホルミル基、アルキルカルボニルオキシ基、ハロゲン原子、ハロゲン化アルキル基、スルホ基、スルホナト基など）を有していてもよい。

【0078】特に、入手性、経済性及び生産性の点から好ましい窒素化合物は、N-ヒドロキシフタル酸イミド、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、N-ヒドロキシアセトアニリド及びこれらの誘導体からなる群より選択された化合物である。

【0079】なお、本発明で使用できる窒素化合物は、前述の化合物に何ら限定されるものではなく、例えば、特開平11-9292号公報、特開平11-12215号公報、及び有機合成協会誌 vol. 29, p366-p385 (1971)に記載の化合物を使用することもできる。

【0080】「酸化剤」酸化剤は、酸化能を有する限り特に限定されず、例えば、酸素、オゾン、酸化窒素、過酸化物、金属化合物、アゾ化合物、酸化酵素、ハロゲンなどから選択できる。酸化剤は、一種で又は二種以上組み合わせ使用できる。好ましい酸化剤は、酸素、オゾン及び酸化窒素からなる群より選択された少なくとも一種の酸素源と、過酸化物、金属化合物、アゾ化合物、酸化酵素及びハロゲンからなる群より選択された少なくとも一種の酸化促進剤とで構成でき、酸化促進剤は、通常、少なくとも金属化合物で構成されている。特に、酸化剤を、酸素と金属化合物とで構成すると、温和な条件で効率的に反応を行うことができる。

【0081】酸素源は、活性酸素、オゾンなどであってもよいが、分子状酸素を使用するのが経済的に有利である。分子状酸素としては、純粋な酸素を用いてもよく、窒素、ヘリウム、アルゴン、二酸化炭素などの不活性ガスで希釈した酸素を使用してもよい。経済性、操作性及び安全性などの点から、空気を使用するのが好ましい場合が多い。

【0082】過酸化物には、有機過酸化物及び無機過酸化物が含まれる。有機過酸化物としては、例えば、有機過酸類（過ギ酸、過酢酸、過安息香酸など）、ジアシルペルオキシド類（アセチルペルオキシド、ジイソブチルペルオキシド、ジノナノイルペルオキシド、ジラウロイルペルオキシドなど）、ジベンゾイルペルオキシド類（過酸化ベンゾイルなど）、ジアルキルペルオキシド類

(ジートーブチルペルオキシド)、ヒドロペルオキシド類(クミルペルオキシドなど)、ケトンペルオキシド類、ペルオキシケタール類、アルキルペルエステル類、ペルオキシカーボネート類、水溶性ペルオキシド類(ペルオキシジコハク酸など)などが挙げられる。無機過酸化物としては、例えば、過酸化水素、ペルオキシ二硫酸酸塩(例えば、アンモニウム塩、アルカリ金属塩)、ペルオキシホウ酸酸塩(例えば、アンモニウム塩、アルカリ金属塩)などが挙げられる。

【0083】金属化合物としては、例えば、周期表2A族元素[Mg、Ca、Sr、Baなど]、遷移金属元素及び周期表3B族元素[B、Alなど]を含む化合物が挙げられる。金属化合物は、一種で又は二種以上組み合わせることができる。前記遷移金属元素としては、例えば、周期表3A族元素[例えば、Sc、Y、ランタノイド元素(La、Ce、Smなど)、アクチノイド元素(Acなど)]、4A族元素[Ti、Zr、Hfなど]、5A族元素[V、Nb、Taなど]、6A族元素[Cr、Mo、Wなど]、7A族元素[Mn、Tc、Reなど]、8族元素[Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Ptなど]、1B族元素[Cu、Ag、Auなど]、2B族元素[Zn、Cdなど]などが挙げられる。好ましい金属化合物を構成する元素には、遷移金属の元素[例えば、Ceなどのランタノイド元素、アクチノイド元素などの周期表3A族元素、4A族元素、5A族元素、6A族元素、7A族元素、8族元素、1B族元素及び2B族元素]ならびに3B族元素が含まれる。金属化合物は、金属単体、水酸化物などであってもよいが、通常、前記元素を含む金属酸化物(複酸化物、酸素酸又はその塩も含む)、有機酸塩(例えば、酢酸塩など)、無機酸塩、ハロゲン化物、前記金属元素を含む配位化合物(錯体)やポリ酸(ヘテロポリ酸やイソポリ酸)又はその塩などである。前記錯体を形成する配位子としては、OH(ヒドロキソ)、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコキシ基、アセチル、プロピオニルなどのアシル基、メトキシカルボニル(アセタト)、エトキシカルボニルなどのアルコキシカルボニル基、アセチルアセトナト、シクロペンタジエニル基、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子、CO、CN、酸素原子、H<sub>2</sub>O(アコ)、ホスフィン(例えば、トリフェニルホスフィンなどのトリアリールホスフィン)などのリン化合物、NH<sub>3</sub>(アンミン)、NO、NO<sub>2</sub>(ニトロ)、NO<sub>3</sub>(ニトラト)、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ピリジン、フェナントリンなどの窒素含有化合物などが挙げられる。好ましい配位子には、例えば、OH、アルコキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アセチルアセトナト、ハロゲン原子、CO、CN、H<sub>2</sub>O、トリフェニルホスフィンなどのリン化合物、及びNH<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>、NO<sub>3</sub>を含む窒素含有化合物が含まれる。

【0084】アゾ化合物には、有機アゾ化合物が含まれる。有機アゾ化合物としては、例えば、アゾニトリル類[アゾビス(イソブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1, 1-カルボニトリル)、4, 4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸)など]、水溶性アゾ類(化合物)[2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、2, 2'-アゾビス(N, N'-ジメチレンイソブチルアミジン)二塩酸塩など]などが例示される。

【0085】酸化酵素には、タンパク質又はペプチド化合物などが含まれ、例えば、ラッカーゼなどが挙げられる。

【0086】前記酸化剤による酸化反応は、例えば、電気分解(電解層のアノード)、紫外線、電子線、高エネルギー電離放射線、超音波などを作用させることにより促進してもよい。

【0087】[相間移動触媒]本発明において用いられる相間移動触媒には、多原子陽イオン又は多原子陰イオンと、対イオンとで構成された有機オニウム塩が含まれ、前記多原子陽イオン又は多原子陰イオンは、少なくとも1つの有機基が結合した周期表15族又は16族元素(好ましくは、窒素、リンもしくは硫黄原子)を含有する。好ましい有機オニウム塩には、特に、有機アンモニウム塩、有機ホスホニウム塩及び有機スルホニウム塩が含まれる。対イオンには、ハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素原子など)、ヒドロキシル基、無機酸基(硝酸基、硫酸基、リン酸基、過塩素酸基など)、有機酸基(酢酸基、メタンスルホン酸基など)などが含まれる。

【0088】有機アンモニウム塩としては、窒素原子に4つの炭化水素基が結合した第4級アンモニウム塩(例えば、テトラメチルアンモニウムクロリド、テトラエチルアンモニウムクロリド、テトラブチルアンモニウムクロリド、テトラヘキシルアンモニウムクロリド、トリオクチルメチルアンモニウムクロリド、トリブチルヘキサデシルアンモニウムクロリド、ジオクタデシルジメチルアンモニウムクロリド、トリメチルベンジルアンモニウムクロリド、トリエチルベンジルアンモニウムクロリド、トリメチルフェニルアンモニウムクロリド、及びこれらの第4級アンモニウムクロリドに対応した第4級アンモニウムブロミドなど)、ならびに環状第4級アンモニウム塩(例えば、N, N-ジメチルピペリジニウムクロリド、N-ラウリルピリジニウムクロリド、N-ヘキサデシルピリジニウムクロリド、N-ラウリルピコリニウムクロリド、N-ベンジルピコリニウムクロリド、N-メチルキノリウム

クロリド、及びこれらの環状第4級アンモニウムクロリドに対応した環状第4級アンモニウムブロミドなど）などが含まれる。

【0089】有機ホスホニウム塩としては、リン原子に4つの炭化水素基が結合した第4級ホスホニウム塩（例えば、テトラメチルホスホニウムクロリド、テトラブチルホスホニウムクロリド、トリブチルヘキサデシルホスホニウムクロリド、トリエチルヘキサデシルホスホニウムクロリド、トリオクチルメチルホスホニウムクロリド、トリエチルフェニルホスホニウムクロリド、トリフェニルメチルホスホニウムクロリド、テトラフェニルホスホニウムクロリド、及びこれらの第4級ホスホニウムクロリドに対応した第4級ホスホニウムブロミドなど）などが含まれる。

【0090】有機スルホニウム塩としては、アルキルスルホン酸塩（例えば、オクタンスルホン酸アルカリ金属塩、ドデカンスルホン酸アルカリ金属塩、及びこれらのアルカリ金属塩に対応したアルカリ土類金属塩など）、ならびにアルキルアリールスルホン酸塩（例えば、デシルベンゼンスルホン酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸塩、及びこれらのアルカリ金属塩に対応したアルカリ土類金属塩など）などが含まれる。

【0091】〔反応方法〕本発明において、リン化合物と不飽和化合物との付加反応は、窒素含有活性基を有する窒素化合物と酸化剤とを使用することにより、又はさらに相間移動触媒を併用使用することにより、効率的に進行する。

【0092】不飽和化合物とリン化合物との割合は、目的とする生成物によって広範な範囲で選択できる。例えば、リン化合物の使用量は、不飽和化合物1モルに対して、0.00001～100モルの範囲から選択でき、通常、0.01～10モル、特に0.1～10モル（例えば、0.2～5モル）程度である。リン化合物のリン原子に結合した水素原子（活性水素原子）と不飽和化合物の不飽和結合との割合に関し、不飽和化合物の不飽和結合1当量（不飽和結合当たりのモル数）に対するリン化合物の活性水素原子当量（活性水素原子当たりのモル数）は、0.02～50当量、通常、0.1～10当量、例えば、0.3～2当量の範囲から選択される。一般に、重合性の高い不飽和化合物を過剰に用いた場合には、水素原子-リン結合基に不飽和化合物が多重付加したテロマー（オリゴマー）を得ることもできる。

【0093】窒素化合物の使用量は、例えば、不飽和化合物1モルに対して、1モル以下で十分であり、通常、0.0001～1モル、好ましくは0.001～0.5モルである。酸化剤の使用量は、例えば、不飽和化合物1モルに対して、0.0001モル以上であり、通常、0.0001～100モル程度である。

【0094】酸化剤が、酸素源と酸化促進剤とで構成されている場合、酸素源の使用量は、例えば、不飽和化合物

1モルに対して、0.5モル以上（例えば、1モル以上）、好ましくは1～100モル程度であり、酸化促進剤の使用量は、例えば、不飽和化合物1モルに対して、0.00001～0.7モル、好ましくは0.00005～0.5モル程度である。酸素源に対する酸化促進剤の割合は、例えば、酸素源1モルに対して、酸化促進剤の使用量は、0.000001～1モル、通常、0.000005～0.1モル程度である。

【0095】さらに、窒素化合物に対する酸化促進剤の割合は、反応速度や選択率を損なわない範囲で選択でき、例えば、窒素化合物1モルに対して、酸化促進剤の使用量は、0.0001～10モル、好ましくは0.0005～1モル程度である。

【0096】酸化剤が、少なくとも酸素を含む場合、不飽和化合物に対して過剰モルの酸素を使用する場合が多く、特に空気や酸素ガスなどの分子状酸素を含有する雰囲気下で反応させるのが有利である。

【0097】相間移動触媒の使用量は、通常、不飽和化合物1モルに対して0.0001～0.7モル、好ましくは0.001～0.5モル程度である。

【0098】本発明の反応は特に溶媒を用いなくてもよいが、必要に応じて溶媒中で行うこともできる。溶媒としては、通常、反応に不活性な溶媒が使用される。このような溶媒としては、例えば、水、有機カルボン酸類（ギ酸、酢酸、プロピオン酸など）、オキシカルボン酸類、ニトリル類（アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなど）、アミド類（ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなど）、アルコール類（トータノール、ト-アミルアルコール、エチレングリコール、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルなど）、脂肪族炭化水素類（ヘキサン、オクタン、シクロヘキサン、ケロシン、軽油など）、芳香族炭化水素類（ベンゼン、トルエン、キシレンなど）、ハロゲン化炭化水素類（クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、四塩化炭素、クロロベンゼンなど）、ニトロ化合物（ニトロベンゼン、ニトロメタン、ニトロエタンなど）、エステル類（酢酸エチル、酢酸ブチルなど）、エーテル類（ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランなど）、スルホラン類（スルホランなど）、ホスホルアミド類（ヘキサメチルホスホルアミドなど）、及びこれらの混合溶媒などが挙げられる。

【0099】本発明の反応をプロトン酸の存在下で行うと、さらに酸化反応をより効率的に行うことができる場合がある。このプロトン酸は、前記のように溶媒として用いてもよい。プロトン酸としては、有機酸（ギ酸、酢酸、プロピオン酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸などの有機カルボン酸、シュウ酸、クエン酸、酒石酸などのオキシカルボン酸のほか、メタンスルホン酸、エタ

ンスルホン酸などのアルキルスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸などのアリールスルホン酸など)、無機酸(例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸など)が含まれる。

【0100】また、反応選択率向上のため、反応は、必要に応じて重合禁止剤の存在下で行ってもよい。重合禁止剤としては、例えば、キノン類(ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、2-ト-ブチルハイドロキノンなど)、ヒンダードフェノール類(ト-ブチルカテコール、2, 6-ジ-ト-ブチル-p-クレゾールなど)などを挙げることができるが、これらに限定されない。重合禁止剤の使用量は、不飽和化合物に対して10~10000ppm程度である。

【0101】本発明の方法において、反応は、比較的温和な条件で進行する。反応温度は、例えば、-50~300℃(例えば、0~250℃)程度の範囲から選択でき、通常、10~200℃程度、好ましくは30~150℃、さらに好ましくは50~120℃で反応する場合が多い。反応は、常圧又は加圧下で行うことができ、加圧下で反応させる場合には、通常、1~100atm、好ましくは1~70atm程度である。反応時間は、反応温度及び圧力に応じて、例えば、30分~50時間程度の範囲から適当に選択できる。反応は、回分式、半回分式、連続式などの方法により行うことができる。反応後、反応混合物からの生成物の分離精製は、汙過、濃縮、抽出、蒸留、晶析、再結晶、クロマトグラフィーなどの方法及びこれらの併用法によって容易に達成される。

【0102】このようにして得られた有機リン化合物は、樹脂用添加剤、抽出溶媒、界面活性剤、医薬・農薬、触媒の配位子、及びそれらの合成中間体などとして利用できる。さらに、前記有機リン化合物は、反応系を設計することによって、不飽和化合物の付加とともにその付加末端(例えば、リン原子のβ位、ω位など)にヒ

ドロキシ基などを導入でき、必要に応じてこのヒドロキシ基などを修飾することにより、上記の用途などに利用してもよい。

#### 【0103】

【発明の効果】本発明の方法において、温和な条件下で、少なくとも1つの水素原子-リン結合を有するリン化合物を、少なくとも1つの炭素-炭素不飽和結合を有する不飽和化合物に対して付加反応させることによって、有機リン化合物を効率的に得ることができる。

#### 【0104】

【実施例】本発明を以下の実施例によってさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 【0105】実施例1

1-オクテン1.79g(16mmol)、フェニルホスフィン酸2.00g(14mmol)、N-ヒドロキシフタル酸イミド(0.16mmol)、コバルトアセチルアセトナト(II)(0.008mmol)、及び酢酸10gを、1気圧の酸素雰囲気下に、80℃で15時間、加熱攪拌した。反応後、<sup>31</sup>P-NMRで分析したところ、フェニルホスフィン酸の1-オクテン付加体が、定量的(フェニルホスフィン酸基準の転化率:98mol%)に生成していた。

#### 【0106】実施例2

1-オクテン1.79g(16mmol)、ホスフィン酸ナトリウム・1水塩0.56g(5.3mmol)、N-ヒドロキシフタル酸イミド(0.16mmol)、コバルトアセチルアセトナト(II)(0.008mmol)、及び酢酸10gを、1気圧の酸素雰囲気下に、85℃で15時間、加熱攪拌した。反応後、<sup>31</sup>P-NMRで分析したところ、ホスフィン酸の1-オクテン付加体が定量的(ホスフィン酸ナトリウム・1水塩基準の転化率:95mol%)に生成していた。